



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 23 962 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>  
**C 30 B 15/20**  
// C30B 29/06

②① Aktenzeichen: 198 23 962.9  
②② Anmeldetag: 28. 5. 98  
④③ Offenlegungstag: 2. 12. 99

**DE 198 23 962 A 1**

⑦① **Anmelder:**

Wacker Siltronic Gesellschaft für  
Halbleitermaterialien AG, 84489 Burghausen, DE

⑦② **Erfinder:**

Ammon, Wilfried von, Dipl.-Phys. Dr., 84489  
Burghausen, DE; Schmolke, Rüdiger, Dr.-Phys.,  
84489 Burghausen, DE; Gräf, Dieter, Dipl.-Phys.Dr.,  
84489 Burghausen, DE; Lambert, Ullrich,  
Dipl.-Min.Dr., 84547 Emmerting, DE

⑤② **Entgegenhaltungen:**

US 45 91 409  
US 38 80 984  
JP 06-2 71 399 A

Datenbank HCAPLUS auf STN. American Chemical  
So-  
ciety, AN 1989:163994, benutzt am 12.01.1999,  
AB. CN 88100307 A;  
C.Hasenack et al. IN: Proc. 173rd Meeting Elec-  
trochem. Soc. 447 (1988);  
Ammon v.W. Proc. of Satellite Symp. to ESSDERC  
93,  
Grenoble. In: The Electrochem. Soc. Vol.93-15,  
1993, S.36f;  
Hockett R.S. In: Appl. Phys. Letters 48, 1986,  
S.224f;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls**

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Her-  
stellung eines Einkristalls aus Silicium, der nach der Czoch-  
ralski-Methode gezogen und dabei mit Sauerstoff und  
Stickstoff dotiert wird. Das Verfahren ist dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Einkristall mit Sauerstoff einer Konzen-  
tration von kleiner als  $8,5 \cdot 10^{17} \text{ atcm}^{-3}$  und mit Stickstoff  
einer Konzentration von größer als  $5 \cdot 10^{13} \text{ atcm}^{-3}$  wäh-  
rend des Ziehens des Einkristalls dotiert wird. Gegen-  
stand der Erfindung ist darüber hinaus ein Verfahren zur  
Herstellung eines Einkristalls aus einer Silicium-Schmel-  
ze, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Einkristall mit  
Stickstoff dotiert wird und der Einkristall mit einer Ge-  
schwindigkeit V gezogen wird, wobei ein axialer Tempe-  
raturgradient G(r) an der Phasengrenze von Einkristall  
und Schmelze eingestellt wird, bei dem der Quotient  
 $V/G(r)$  in radialer Richtung wenigstens teilweise kleiner  
als  
 $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist.

**DE 198 23 962 A 1**

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls aus Silicium. Die Czochralski-Methode umfaßt bekanntlich das Ziehen eines Einkristalls mit Hilfe eines Impfkristalls aus einer Schmelze, wobei die Schmelze in einem Tiegel bereitgestellt wird. Ein auf diese Weise gewonnener Einkristall (Czochralski = Cz-Einkristall) sollte möglichst wenig Kristalldefekte (as grown defects) aufweisen, weil diese bei der späteren Herstellung elektronischer Bauelemente empfindlich stören können. Dies gilt ebenso für einen Einkristall, der durch Zonenziehen (Floating Zone = FZ-Einkristall) hergestellt wird und sich unter anderem durch einen normalerweise wesentlich niedrigeren Gehalt an Sauerstoff von einem Cz-Einkristall unterscheidet.

Von Einkristallen aus Silicium ist bekannt, daß die Defektbildung unter anderem von der Ziehgeschwindigkeit und vom Temperaturgradienten an der Phasengrenze des wachsenden Einkristalls und Schmelze abhängig ist. Ist der Quotient  $V/G(r)$  beim Ziehen des Einkristalls größer als eine kritische Konstante  $c_{krit}$ , wobei  $c_{krit} = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $V$  die Ziehgeschwindigkeit und  $G(r)$  der axiale Temperaturgradient an der Phasengrenze von Einkristall und Schmelze ist, bildet sich während des Kristallwachstums ein Überschuß an Leerstellen, die beim Abkühlen des Kristalls zu "Mikrolöchern", sogenannten voids (ca. 50–100 nm), aggregieren. Diese Defekte werden je nach der Präparationsmethode, mit der sie detektiert werden, als D-Defekte, Crystal Originated Particles (COP) oder Flow Pattern (FP) Defekte bezeichnet.

Je höher die Dichte dieser Defekte ist, desto schlechter ist die Durchschlagsfestigkeit der Gateoxide (gate oxide integrity = GOI) in elektronischen Bauelementen, den Endprodukten der Weiterverarbeitung der Einkristalle. Ist  $V/G(r)$  kleiner als  $c_{krit}$ , bildet sich ein Überschuß an Si-Zwischengitteratomen, die zu sogenannten L-pits (Cz-Kristalle) bzw. A-Swirl (FZ-Kristalle) agglomerieren. Diese Si-Zwischengitteraggregationen erzeugen als Sekundärdefekte ausgehende Versetzungsschleifen (mehrere  $\mu\text{m}$ ), die für die Bauelementherstellung besonders schädlich sind. Darüber hinaus vermindern die L-pits die mechanische Festigkeit des Siliciums, was sich in einer erhöhten Anfälligkeit bzgl. Verformungen während des Bauelementherstellungsprozesses bemerkbar macht. Keine der genannten Defekte werden gefunden, wenn der Quotient  $V/G$  und die Konstante  $c_{krit}$  beim Ziehen des Einkristalls übereinstimmen. Da der axiale Temperaturgradient  $G(r)$  mit zunehmenden radialen Abstand  $r$  vom Kristallzentrum zum Rand des Einkristalls monoton ansteigt, gibt es erhebliche zientechnische Schwierigkeiten, diese letztere, sehr wünschenswerte Bedingung über das gesamte Kristallvolumen einstellen. Bei Kristallen, die nahe an dieser Bedingung gezogen werden, findet man daher fast immer ein Gebiet im Zentrum des Kristalls mit Leerstellendefekten, an das sich radialsymmetrisch ein äußeres Gebiet mit L-pits (A-Swirl) anschließt. Bei Cz-Kristallen bildet sich an der ringförmigen Grenze der beiden Gebiete ein schmaler Streifen mit oxidationsinduzierten Stapelfehlern (OSF) aus. Bei FZ-Kristallen beobachtet man statt dem OSF-Ring eine ringförmige defektfreie Zone.

Um die besonders schädlichen L-pits zu vermeiden wurden bisher alle industriell verwendeten Cz-Kristalle mit einem Leerstellenüberschuß gezogen, d. h.  $V/G(r) > c_{krit}$  gilt über den gesamten Kristallradius, wobei versucht wurde, die Dichte der Leerstellendefekte möglichst gering zu halten. Bekannt ist, daß der Sauerstoffgehalt die Defektdichte und damit die GOI-Qualität nur wenig beeinflusst (C. Hasenack et al., Proc. 173rd Meeting Electrochem. Soc., 447 (1988)).

Von FZ-Kristallen ist seit langem bekannt, daß sowohl Leerstellen- als auch Si-Zwischengitterdefekte durch eine geringe Stickstoffdotierung (ca.  $10^{14} \text{ atcm}^{-3}$ ) simultan unterdrückt werden können. Dies führt zu einer nahezu perfekten GOI-Qualität. Dieser positive Effekt bzgl. der GOI-Qualität geht jedoch verloren, wenn zusätzlich mit Sauerstoff dotiert wird, was bei Cz-Einkristallen wegen der Benutzung eines Quarztiegels zwangsläufig der Fall ist (W. v. Ammon et al., Proc. of the Satellite Symp. to ESSDERC 93, Grenoble, The Electrochem. Soc., Vol 93-15, 36 (1993)). Bei Sauerstoff und Stickstoff dotierten FZ-Kristallen konnte zwar durch die Stickstoffdotierung noch eine Verbesserung bei den sogenannten B+ Mode Durchbrüchen im elektrischen Streßtest festgestellt werden, die jedoch ohne Bedeutung ist, da für die Bauelementhersteller nur der Prozentsatz an Kondensatoren interessant ist, der den intrinsischen Durchbruch erreicht (C+ Mode). Bei Cz-Kristallen, deren Defektdichten im Vergleich zu FZ in einer anderen Größenordnung liegen (FZ-Kristalle sind in der Regel wegen der völlig unterschiedlichen thermischen Geschichte, der wesentlich höheren Reinheit, der schnelleren Ziehgeschwindigkeit und der völlig anderen Prozeßregelung mit Cz-Kristallen nicht vergleichbar), wurde bisher nur von Methoden der Stickstoffdotierung berichtet mit dem Ziel, die Leerstellendefektdichte zu vermindern und damit die GOI-Qualität zu erhöhen (JP-Q6271399 A). Bezüglich der Defektreduzierung/GOI-Verbesserung werden jedoch keinerlei quantitativen Angaben gemacht.

Durch die Dotierung von Cz-Einkristallen mit Stickstoff beschleunigt sich die Präzipitation des Sauerstoffs im Einkristall (R.S. Hockett, Appl. Phys. Lett. 48, 1986, p.224). Während der gezogene Einkristall abkühlt beginnt der Sauerstoff bereits bei höheren Temperaturen als sonst üblich zu präzipitieren. Dies führt zu größeren Präzipitationskeimen, die ihrerseits bei einer später durchgeführten Oxidationsbehandlung einer vom Einkristall gewonnenen Halbleiterscheibe Stapelfehler auf der Oberfläche der Halbleiterscheibe erzeugen. Außerdem lösen sich die großen Präzipitate im Oberflächen nahen Bereich der Scheibe nicht ausreichend schnell während des Bauelementherstellungsprozesses auf, so daß es schwierig wird, eine defektfreie Zone (denuded zone) in der vom Bauelementhersteller spezifizierten Tiefe zu erzielen.

Es bestand daher die Aufgabe, Verfahren aufzuzeigen, wie Halbleiterscheiben aus Silicium mit möglichst geringer Defektdichte und zufriedenstellendem GOI herzustellen sind, ohne daß dabei die oben geschilderten Nachteile in Kauf genommen werden müssen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls aus Silicium, der nach der Czochralski-Methode gezogen und dabei mit Sauerstoff und Stickstoff dotiert wird, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß der Einkristall mit Sauerstoff einer Konzentration von kleiner als  $6.5 \cdot 10^{17} \text{ atcm}^{-3}$  und mit Stickstoff einer Konzentration von größer als  $5 \cdot 10^{13} \text{ atcm}^{-3}$  während des Ziehens des Einkristalls dotiert wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß beim Einstellen der genannten Ziehbedingungen die Aufgabe gelöst wird. Untersuchungen im Zusammenhang mit der Erfindung haben gezeigt, daß die Durchschlagsfestigkeit von Gateoxiden auf einer Halbleiterscheibe aus einem derartig hergestellten Cz-Einkristall deutlich ansteigt, wenn die Halbleiterscheibe Bedingungen ausgesetzt wird, die zur Herstellung elektronischer Bauelemente notwendig sind. So wurde beobachtet, daß die GOI-Ausbeute (Prozentsatz an zufrieden stellenden Testkondensatoren nach einem elektrischen Streßtest) von < 25% auf über 90% nach einer Prozeßsimulation eines 4M DRAM Speichers anstieg. Der Herstellpro-

zeß des 4M DRAM Bauelementes enthält mehrere Hochtemperaturbehandlungen ( $> 950^{\circ}\text{C}$ ) vor der Geateoxid-Herstellung, während der die durch die erfindungsgemäßen Bedingungen offenbar verkleinerten Kristalldefekte ausheilen.

Die Verbesserung des GOI nach der Prozeßsimulation ist besonders ausgeprägt, wenn der Einkristall beim Ziehen beispielsweise mit einem ihn umgebenden wassergekühlten Wärmeschild aktiv gekühlt und so schnell wie möglich gezogen wird und je höher der Stickstoffgehalt und je niedriger der Sauerstoffgehalt ist.

Weiterhin wurde gefunden, daß durch den niedrigen Sauerstoffgehalt die Stickstoff induzierte OSF-Bildung stark unterdrückt wird. So konnte der bei einem Sauerstoffgehalt von  $6 \cdot 10^{17} \text{ atcm}^{-3}$  noch massiv ausgeprägte OSF-Ring bei  $5 \cdot 10^{17} \text{ atcm}^{-3}$  nicht mehr beobachtet werden.

Bezüglich der Sauerstoffpräzipitation wurde festgestellt, daß sich bei Sauerstoffgehalten kleiner  $6,5 \cdot 10^{17} \text{ atcm}^{-3}$  eine Stickstoffdotierung vorteilhaft auswirkt, da unterhalb dieser Konzentration offenbar nur noch eine Stickstoff induzierte Sauerstoffpräzipitation möglich ist. Ein radial homogen eingebauter Stickstoff führt folglich auch zu einer radial homogenen Präzipitation des Sauerstoffs, die nicht mehr von der radialen Verteilung der Leerstellen und Si-Zwischengitteratome abhängt. Vor allem aber wird durch die Stickstoff-induzierte Sauerstoffpräzipitation noch eine ausreichende Getterfähigkeit des Siliciummaterials sichergestellt, die bei so niedrigen Sauerstoffgehalten sonst in Frage gestellt wäre.

Darüber hinaus konnte an Scheiben, die aus den erfindungsgemäß gezogenen Kristallen gefertigt wurden, sowohl nach einer Temperaturbehandlung von 3 h  $780^{\circ}\text{C}$ , 10 h  $1000^{\circ}\text{C}$  als auch nach einer 4M DRAM Prozeßsimulation eine Denuded Zone von mehr als  $10 \mu\text{m}$  gemessen werden. Die Tiefe erhöht sich mit abnehmendem Sauerstoffgehalt und läßt sich somit kundenspezifisch einstellen.

Durch die erfindungsgemäßen Ziehbedingungen wird somit nicht nur eine wesentlich verbesserte GOI-Qualität im Bauelementherstellprozeß erzielt, sondern es werden auch die oben genannten Nachteile der Stickstoffdotierung vermieden. Methoden zur Steuerung des Einbaus von Sauerstoff beim Ziehen von Cz-Kristallen sind beispielsweise aus EP 0527477 B1 bekannt. Verfahren zur Dotierung von Cz-Einkristallen mit Stickstoff sind beispielsweise aus der JP-06271399 A bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls aus einer Silicium-Schmelze, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Einkristall mit Stickstoff dotiert wird und der Einkristall mit einer Geschwindigkeit  $V$  gezogen wird, wobei ein axialer Temperaturgradient  $G(r)$  an der Phasengrenze von Einkristall und Schmelze eingestellt wird, bei dem der Quotient  $V/G(r)$  in radialer Richtung wenigstens teilweise kleiner als  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist.

Untersuchungen an Cz-Einkristallen, bei deren Herstellung der Quotient  $V/G(r)$  diesen Vorgaben genügte und die daher entweder vollständig oder teilweise Si-Zwischengitterdefekte aufweisen sollten, haben überraschenderweise ergeben, daß diese Defekte durch die Stickstoffdotierung massiv reduziert oder sogar vollständig unterdrückt werden können, obwohl der Einfluß auf die Leerstellendefektdichte vergleichsweise gering bleibt. Das heißt, im Gegensatz zu dem bekannten Wissen der simultanen Unterdrückung von Leerstellen- und Si-Zwischengitterdefekten wirkt der Stickstoff in Anwesenheit von Sauerstoff selektiv auf die Si-Zwischengitterdefekte.

Die Stickstoffdotierung ermöglicht es nun, die Geschwindigkeit beim Ziehen des Einkristalls soweit zu senken, daß Leerstellendefekte überhaupt nicht mehr oder nur in einem

inneren Bereich mit einem vergleichsweise geringen Durchmesser auftreten, ohne befürchten zu müssen, daß im äußeren Bereich der Halbleiterscheibe die schädlichen Si-Zwischengitter-Defekte entstehen. Das Verfahren erlaubt daher das Ziehen von Cz-Einkristallen und FZ-Einkristallen, die weder Leerstellen- noch Zwischengitter-Defekte enthalten.

Wählt man die Ziehbedingungen so, daß  $V/G(r) < c_{\text{krit}}$  über den gesamten Kristalldurchmesser gilt, so wird gleichzeitig die OSF-Bildung unterdrückt. Die Untersuchungen haben außerdem gezeigt, daß die mechanische Festigkeit der Kristalle durch die Stickstoffdotierung deutlich verbessert wird, wenn der Einkristall unter Ziehbedingungen gezogen wird, bei denen der Quotient  $V/G(r) < c_{\text{krit}}$  ist.

Auch bei den  $V/G(r) < c_{\text{krit}}$  gezogenen Kristallen ist es günstig, wenn der Sauerstoffgehalt so niedrig gewählt wird, daß nur noch eine Stickstoff induzierte Sauerstoffpräzipitation erfolgt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls aus Silicium, der nach der Czochralski-Methode gezogen und dabei mit Sauerstoff und Stickstoff dotiert wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Einkristall mit Sauerstoff einer Konzentration von kleiner als  $6,5 \cdot 10^{17} \text{ atcm}^{-3}$  und mit Stickstoff einer Konzentration von größer als  $5 \cdot 10^{13} \text{ atcm}^{-3}$  während der Ziehens des Einkristalls dotiert wird.
2. Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls aus einer Silicium-Schmelze, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Einkristall mit Stickstoff dotiert wird und der Einkristall mit einer Geschwindigkeit  $V$  gezogen wird, wobei ein axialer Temperaturgradient  $G(r)$  an der Phasengrenze von Einkristall und Schmelze eingestellt wird, bei dem der Quotient  $V/G(r)$  in radialer Richtung wenigstens teilweise kleiner als  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Einkristall beim Ziehen durch einen ihn umgebenden Wärmeschild gekühlt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Einkristall mit Sauerstoff dotiert wird und die Sauerstoff-Dotierung so niedrig gewählt wird, daß eine Bildung von Sauerstoff-Präzipitaten nur aufgrund der Stickstoff-Dotierung eintritt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiefe einer Denuded Zone durch Variation der Sauerstoffkonzentration eingestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffkonzentration so niedrig gewählt wird, daß keine OSF-Bildung erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Einkristall gemäß der Czochralski-Methode gezogen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Einkristall durch Zonenziehen hergestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiefe einer Denuded Zone durch Variation der Stickstoffkonzentration eingestellt wird.

- Leerseite -